

層状ペロブスカイト型酸化物への Li インターカレーションによる新超伝導物質の創製

著者	梶田 徹也
号	51
学位授与番号	3789
URL	http://hdl.handle.net/10097/37457

氏 名	かじた てつや
授 与 学 位	梶田 徹也 博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成19年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	層状ペロブスカイト型酸化物への Li インターカレーションによる 新超伝導物質の創製
指 導 教 員	東北大学教授 小池 洋二
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 粕谷 厚生 東北大学教授 松岡 隆志 東北大学助教授 加藤 雅恒 東北大学助教授 宮崎 譲

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

高温超伝導物質が発見されてから20年が経過した。しかし、ここ十数年、超伝導転移温度 T_c の上昇はなく、も高温超伝導の発現機構の解明を目指す研究も大きな進展はない。このような状況を打破するために、新規な超伝導物質の発見が望まれている。これまで、新超伝導物質の探索的研究は、常圧下または高圧下での固相反応法を用いて、絶縁体にホールまたは電子キャリアをドーピングすることにより行われてきた。これにより、数多くの銅酸化物高温超伝導物質が創製されてきた。しかし、この合成法では新規な超伝導物質の創製は期待できないと考え、本研究では、新超伝導物質探索分野では着目されてこなかった電気化学的 Li インターカレーション法を用いることにした。電気化学的 Li インターカレーション法は、熱エネルギーの代わりに電気化学エネルギーを利用するため、従来の方法に比べて非常に強い還元力を使うことができる。そのため、これまで電子キャリアドーピングが不可能であった物質においても超伝導化が期待できる。本研究で着目した物質は、①過去に発見された超伝導酸化物の多くと同様に、層状ペロブスカイト構造を有すること、②結晶構造内に Li がインターカレートされるサイト、すなわち、ハロゲン二重層もしくは陽イオン欠損を有すること、③大きな電子-格子相互作用が期待できる酸素との共有結合性が高い金属を含むこと、のすべてを満たす物質である。具体的には、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、 $\text{Ba}_{n+1}\text{In}_n\text{O}_{2n+1}\text{X}_n$ ($n=1, 2$) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)、および $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ である。これらの結晶構造を図1に示す。これらに対して電気化学的 Li インターカレーション法を用いて電子キャリアドーピングを行い、新超伝導物質を創製することを本研究の目的とした。

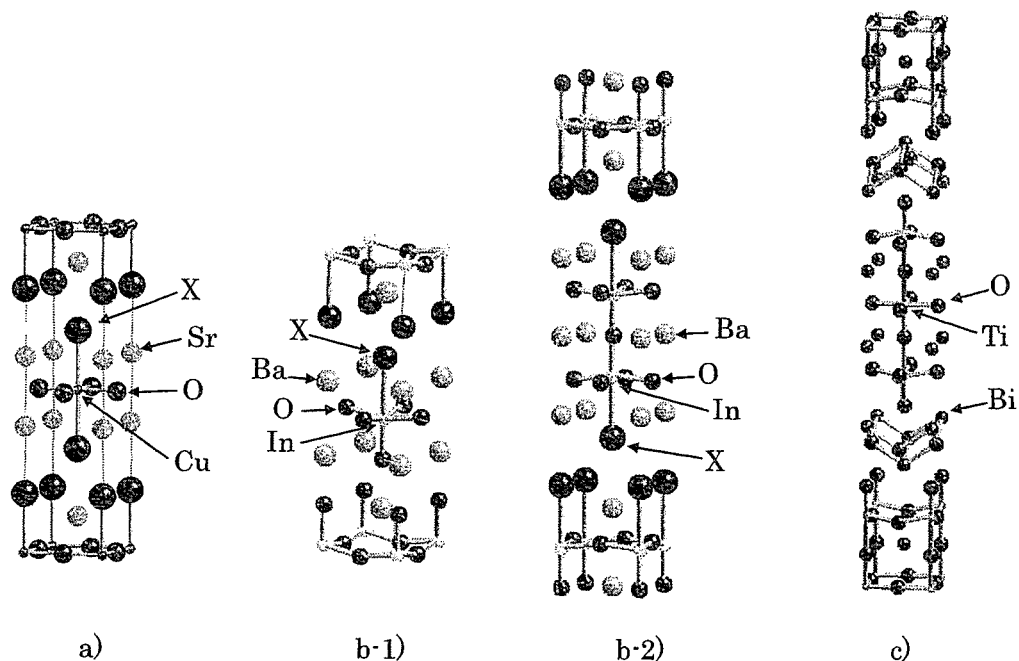


図 1. a) $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、 b-1) $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)、 b-2) $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)、 c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造.

第 2 章 実験方法

母体試料作製には固相反応法を用いた。Li インターカレーションには電気化学的方法と n ブチルリチウムヘキサン溶液

に浸漬する化学的方法を用いた。

電気化学的 Li インターカレーションは、アルゴン雰囲気グローブボックス内で図 2 に示すセルを用いて行った。作用電極には、ペレット状試料を 50 メッシュの Ni で挟んだもの、対向電極と参照電極には、50 メッシュの Ni の両面に Li を圧着させたものを各々用いた。3 電極とも

リード線には 25 φ の Ni 線を用い、ポテンシオスタット/ガルバナスタットに接続した。電解液には 1mol/l の LiClO_4/PC 溶液を用いた。Li インターカレーション量は流れた電荷量が

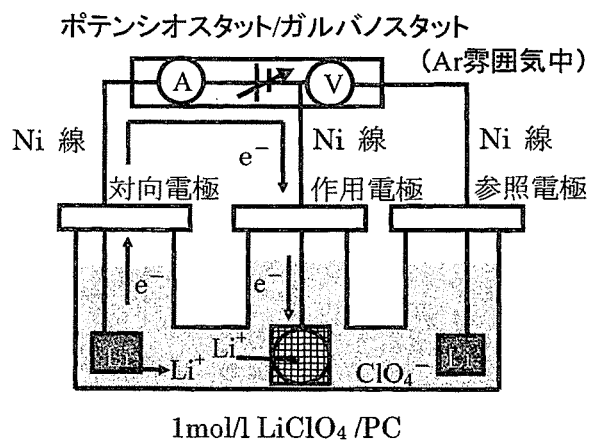


図 2. 電気化学的 Li インターカレーション用セルの概略図.

ら決定し、ICP 発光分析で確認した。なお、電気化学的 Li インターカレーション法には、作用電極に定電圧を印加する定電圧法と、作用電極と対向電極の間に定電流を流す定電流法の 2 通りの方法を用いた。作製した試料の相の同定、格子定数の決定を行なうために粉末 X 線回折実験を行った。Li インターカレーションした試料の直流帯磁率を測定し、 T_c を決定した。

第 3 章 実験結果と考察

a) $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ には Li はほとんどインターカレーションできなかったが、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ と $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ では Li インターカレーションに成功した。また、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ においては、n-ブチル Li ヘキサン溶液を用いた化学法によっても、Li インターカレーションに成功した。X のイオン半径が大きくなるにつれて、Cu-O 距離、Cu-X 距離が長くなるため、Cu サイトのマーデルングポテンシャルが低くなり、すなわち、電子キャリアが入りやすくなり、Li インターカレーションが容易になったと考えられる。図 3 に Li インターカレーションした $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) の直流

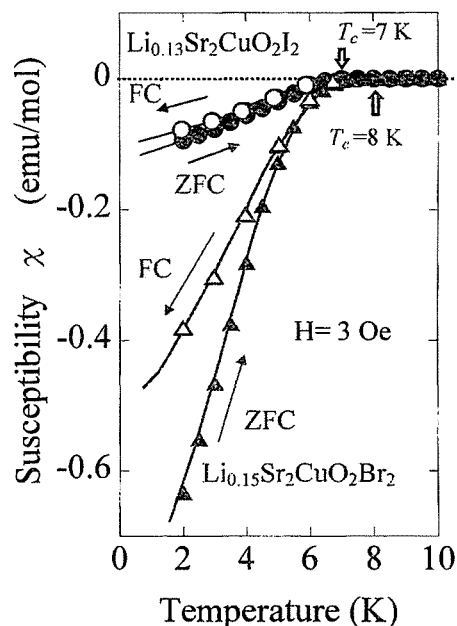


図 3. $\text{Li}_{0.15}\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ (▲, △) と $\text{Li}_{0.13}\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ (●, ○) の直流磁化率 χ の温度依存性。ZFC はゼロ磁場中冷却、FC は磁場中冷却。

磁化率の測定結果を示す。 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ と $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ は、各々、 $T_c = 8 \text{ K}$ と 7 K で超伝導転移を示すことがわかった。また、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ では、還元電圧を制御することにより Li 量を増加させると、 $T_c = 4.5 \text{ K}$ の超伝導相も得られることがわかった。今回発見した新超伝導物質の T_c が他の銅酸化物高温超伝導物質と比べて低いのは、Li 量が異なる複数の相が試料内に存在し、超伝導相の電子キャリア濃度が最適化できていないためと思われる。

これまでに発見された数十種類にのぼる銅酸化物超伝導物質の多くはホールドーピング型であるが、この新超伝導物質は第 3 の電子ドーピング型銅酸化物超伝導物質として貴重である。また、代表的なホールドーピング型超伝導物質 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ と同じ K_2NiF_4 型の結晶構造であるため、両者の物性比較が高温超伝導の発現機構の解明に有力な情報を与えると期待される極

めて重要な銅酸化物超伝導物質として注目を浴びている。さらに、 $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ で代表される K_2NiF_4 構造を有する銅酸化物の超伝導はホールドーピング型であるという常識を覆した点でも価値のある発見である。

b) $\text{Ba}_{n+1}\text{In}_n\text{O}_{2n+1}\text{X}_n$ ($n=1,2$) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)、c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

$\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ 、 $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に対して電気化学的 Li インターカレーションを行なった。その結果、試料は白色から黒色に変化し、Li インターカレーションに成功した可能性が高いと考えられる。しかしながら、直流磁化率の測定では、2 K 以上で超伝導転移は確認できなかった。その原因は、Li がインターカレーションされた相の電子キャリア濃度が超伝導出現に適していない、あるいは、ドーピングされた電子キャリアが局在しているためと考えられる。局在化の原因としては、伝導に寄与する InO_2 面や TiO_2 面の歪かもしれない。

第4章 総括

電気化学的 Li インターカレーション法を用いて、銅酸化物高温超伝導の物性研究に極めて重要な新超伝導物質 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ($T_c = 8 \text{ K}$)、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ ($T_c = 7 \text{ K}, 4.5 \text{ K}$) の合成に成功した。さらに、電気化学的 Li インターカレーション法を用いることにより、これまで超伝導化が期待できるが電子ドーピングできなかった物質に対する電子キャリアドーピングの道を拓き、今後、さらに多くの新超伝導物質の創製が期待できるようになった。以上の点で、本研究は、この十数年行き詰っている新超伝導物質の探索研究に新たな道筋を拓いた先駆的な研究であると言える。

論文審査結果の要旨

高温超伝導物質が発見されてから 20 年が経過した。しかし、ここ十数年、超伝導転移温度 T_c の上昇はなく、高温超伝導の発現機構の解明をめざす研究にも大きな進展はない。このような状況を打破するために、新規な超伝導物質の発見が望まれている。これまで、新超伝導物質の探索には、主として、固相反応法や高圧合成法が用いられてきた。しかし、本論文では、新超伝導物質の探索分野では新しい電気化学的 Li インターカレーション法が用いられ、新超伝導物質の探索的研究が行われた。その結果、新超伝導物質 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ($T_c=8$ K) と $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ ($T_c=7$ K, 4.5 K) が発見された。これまでに発見された数十種類にのぼる銅酸化物超伝導物質の多くはホールドープ型であるが、この新超伝導物質は、第 3 の電子ドープ型銅酸化物超伝導物質である。また、代表的なホールドープ型超伝導物質 ($\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$ と同じ K_2NiF_4 型の結晶構造であるため、両者の物性の比較が高温超伝導の発現機構の解明に有力な情報を与えると期待される極めて重要な超伝導物質として注目を浴びている。さらに、 K_2NiF_4 型構造の超伝導物質はホールドープ型であるという常識を覆した点でも価値のある発見である。また、電気化学的 Li インターカレーション法の有する強力な電子ドープ力を利用した本研究は、これまで超伝導化を期待できるが電子ドープできなかった物質に対する電子ドープの道を拓き、新超伝導物質の探索的研究に新たな道筋を拓いたという点でも意義深い。本研究では、超伝導に関しては物理学分野の知識を、Li インターカレーションのホスト物質の選択に関しては固体化学分野の知識を、試料合成法に関しては電気化学分野の知識を用いており、このような多分野のクロスオーバーによる研究手法で超伝導物質の探索を行った例は世界でも稀有であり、研究手法としても先進的である。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全編 4 章からなる。

第 1 章は序論であり、Li インターカレーションのホスト物質の選択理由を中心に、背景と目的を述べている。

第 2 章は電気化学的 Li インターカレーション法を中心に、試料作製方法とその評価方法について述べている。

第 3 章は $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$)、 $\text{Ba}_{n+1}\text{In}_n\text{O}_{2n+1}\text{X}_n$ ($n=1, 2$) ($\text{X}=\text{Cl, Br}$)、および、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に、電気化学的 Li インターカレーションによる電子ドープを行い、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br, I}$) では超伝導化に成功し、 $\text{Ba}_{n+1}\text{In}_n\text{O}_{2n+1}\text{X}_n$ ($n=1, 2$) ($\text{X}=\text{Cl, Br}$) と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ では超伝導化しなかった結果とその理由について述べている。新超伝導物質 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ($T_c=8$ K) と $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ ($T_c=7$ K, 4.5 K) は、代表的なホールドープ型超伝導物質 ($\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$ と同じ結晶構造をもつ初めての電子ドープ型銅酸化物超伝導物質であり、また、第 3 の電子ドープ型銅酸化物超伝導物質であるという結果を得ている。

第 4 章は総括である。本研究の結論と意義、今後の課題について述べている。

以上、本論文は、電気化学的 Li インターカレーション法により、新超伝導物質 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ($T_c=8$ K)、および、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ ($T_c=7$ K, 4.5 K) の創製に成功し、さらに、電気化学的 Li インターカレーション法が新超伝導物質の探索に極めて有効であることを示したものであり、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。